

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
9. September 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/083012 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:

**C09D**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001760

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. Februar 2005 (19.02.2005)

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2004 009 942.1

26. Februar 2004 (26.02.2004) DE

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



**WO 2005/083012 A2**

(54) Title: RECORDING LIQUIDS

(54) Bezeichnung: AUFZEICHNUNGSFLÜSSIGKEITEN

(57) Abstract: The invention relates to aqueous recording liquids containing (a) at least one dispersion colorant, and (b) at least two wetting agents.

(57) Zusammenfassung: Wässrige Aufzeichnungsflüssigkeiten, enthaltend (a) mindestens einen Dispersfarbstoff, (b) mindestens zwei Netzmittel.

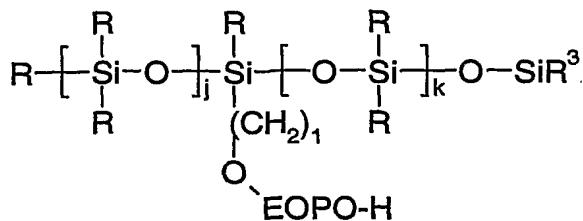
## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Aufzeichnungsflüssigkeiten, enthaltend
  - (a) mindestens einen Dispersfarbstoff,
  - (b) mindestens zwei Netzmittel.
- 10 An Aufzeichnungsflüssigkeiten und insbesondere Tinten, die beim Ink-Jet-Verfahren (Tintenstrahldruckverfahren wie Thermal Ink Jet, Piezo Ink Jet, Continuous Ink Jet, Valve Jet, Transferdruckverfahren) eingesetzt werden, werden eine Reihe von Anforderungen gestellt: Sie müssen zum Drucken geeignete Viskosität und Oberflächenspannung aufweisen, sie müssen lagerstabil sein, d.h., sie sollen nicht koagulieren oder flokulieren, und sie dürfen nicht zur Verstopfung der Druckerdüse führen, was insbesondere bei dispergierten, also nicht gelöste Farbmittelteilchen enthaltenden Tinten problematisch sein kann. Die Anforderungen an die Lagerstabilität dieser Aufzeichnungsflüssigkeiten und insbesondere Tinten beinhaltet zusätzlich, dass sich dispergierte Farbmittelteilchen nicht absetzen. Weiterhin müssen die Tinten im Falle des Continuous Ink Jet stabil gegen den Zusatz von Leitsalzen sein und bei Erhöhung des Ionengehaltes keine Tendenz zum Ausflocken zeigen. Außerdem müssen die erhaltenen Drucke den koloristischen Anforderungen genügen, d.h. hohe Brillanz und Farbtiefe zeigen, und gute Echtheiten, z.B. Reibechtheit, Lichtechnik, Wasserechtheit und Nassreibechnheit, gegebenenfalls nach Nachbehandlung wie beispielsweise Fixierung, 25 und gutes Trocknungsverhalten aufweisen.

Außerdem ist es erforderlich, dass die Tinten auf dem Substrat möglichst schnell trocknen, damit zu druckende Bilder oder Schriftzüge nicht verlaufen und sich beispielsweise die Tintentröpfchen verschiedener Farbe nicht vermischen. Dabei ist es zur Herstellung von gestochenen scharfen Drucken erforderlich, dass man nicht nur die Trocknungszeit der Drucke minimiert, sondern dass auch während der Zeit, in der die Tintentröpfchen auf dem zu bedruckenden Substrat stehen, die Tintentröpfchen nicht verlaufen. Diese Fähigkeit der Tinte wird auch als Stand bezeichnet. Der Stand der bisher bekannten Tinten, auch als Definition der Drucke bezeichnet, ist noch zu verbessern.

EP 1 153 992 beschreibt pigmentierte Tinten, wobei die Pigmentteilchen mit einem Harz umhüllt sind und das Harz eine anionische Gruppe hat und wobei die Tinte neben dem umhüllten Pigment 0,1 bis 5 Gew.-% eines Acetylglykolsäids und/oder ein 40 Polysiloxan der Formel A1

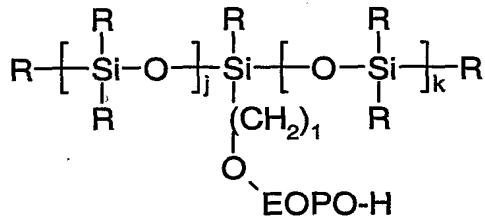
2



A1

enthält. Dabei steht j und k jeweils für 1 oder mehr, die Reste R sind gleich oder verschieden und stehen für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, und EOPO-H steht für mindestens eine Ethylenoxideinheit oder mindestens eine Propylenoxideinheit oder mindestens eine Polyalkylenoxideinheit, in der die Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten statistisch oder in Blockform aneinander gereiht sein können.

EP 1 234 859 beansprucht eine pigmentierte Tinte, die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel A2 enthält



A2

und in der die Variablen wie oben stehend definiert sind.

US 6,241,811 beansprucht eine Tintenformulierung, die eine gegebenenfalls alkoxylierte Acetylenglykolverbindung enthält.

EP 1 333 048 offenbart Tintenformulierungen mit 20 bis 60 % Feststoffen, enthaltend jeweils ein speziell substituiertes Acetylendiol.

EP 1 295 916 offenbart Tinten für das Ink-Jet-Verfahren, die ein vollständig Polymer-umhülltes Pigment oder einen vollständig Polymer-umhüllten Farbstoff enthalten, weiterhin Wasser und mindestens eine spezielle Verbindung, gewählt aus Acetylenglykolverbindungen, Acetylenalkoholen, Glykolethern oder 1,2-Alkylenglykolen. Vollständig Polymer-umhüllte Pigmente bzw. Farbstoffe werden gemäß der Offenbarung von EP 1 295 916 beispielsweise so gemacht, dass man das benötigte Polymer in Gegenwart von vollständig zu umhüllenden Pigment bzw. Farbstoff herstellt. Die Verwendung von vollständig Polymer-umhülltem Pigment ist gemäß EP 1 295 916 essentiell, weil sonst keine befriedigenden Bilder erreicht werden können (S. 12, Zeile 54 bis S. 13, Zeile 4).

Es zeigt sich jedoch, dass die drucktechnischen Eigenschaften der aus dem Stand der Technik bekannten Tinten noch zu verbessern sind. Beispielsweise neigen einige der aus dem Stand der Technik bekannten Tinten noch stark zum Schäumen.

5 Es bestand also die Aufgabe, Aufzeichnungsflüssigkeiten und insbesondere Tinten für das Ink-Jet-Verfahren bereit zu stellen, die die oben erwähnten Nachteile nicht aufweisen. Weiterhin bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von verbesserten Aufzeichnungsflüssigkeiten und insbesondere Tinten für das Ink-Jet-Verfahren bereit zu stellen. Weiterhin bestand die Aufgabe, bedruckte Substrate bereit zu stellen.

10 Demgemäß wurde die eingangs definierten Aufzeichnungsflüssigkeiten gefunden.

Im Folgenden werden auch die Begriff Tinten und Tinten für das Ink-Jet-Verfahren für Aufzeichnungsflüssigkeiten verwendet.

15 Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten (a) mindestens einen Dispersfarbstoff.

Beispielhaft ausgewählte Dispersfarbstoffe sind im Einzelnen:

20 - C.I. Disperse Yellow 2, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 11:1, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 129, 180, 181, 182, 183, 184, 184:1, 198, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227 und 228;

25 - C.I. Disperse Orange 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 25:1, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 41:1, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 145, 146, 147 und 148;

30 - C.I. Disperse Red 2, 3, 4, 5, 5:1, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 30:1, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 43, 43:1, 46, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 55:1, 56, 58, 59, 60, 61, 63, 65, 66, 69, 70, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 82, 84, 85, 86, 86:1, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 96, 97, 98, 100, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113,

115, 116, 117, 118, 120, 121, 122, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132,  
133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148,  
149, 150, 151, 151:1, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162,  
163, 164, 165, 166, 167, 167:1, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176,  
5 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 190:1,  
191, 191:1, 192, 193, 194, 195, 211, 223, 224, 273, 274, 275, 276, 277, 278,  
279, 280, 281, 302:1, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315,  
316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331,  
10 332, 333, 334, 335, 336, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 346, 347, 348, 349,  
352, 356 und 367;

- C.I. Disperse Violet 1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18,  
19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41,  
42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 70, 81,  
15 86, 87, 88, 89, 91, 92, 93, 94, 96 und 97;

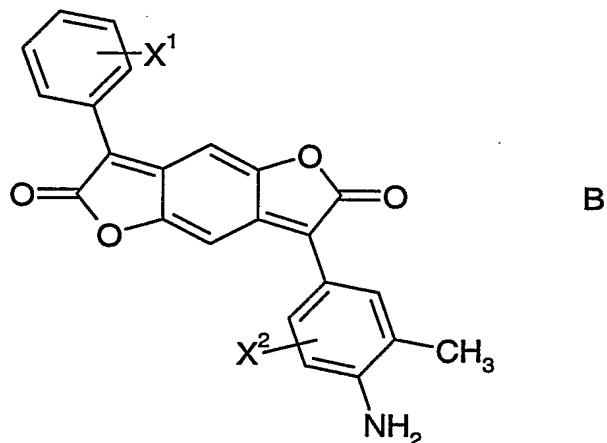
- C.I. Disperse Blue 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 13:1, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20,  
21, 22, 23, 23:1, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 36, 38, 39, 40, 42, 43, 44,  
20 45, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 58, 60, 60:1, 61, 62, 63, 64, 64:1, 65, 66,  
68, 70, 72, 73, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 81:1, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91,  
92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 103, 104, 105, 107, 108, 109, 111, 112,  
113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 121, 122, 123, 125, 126, 127, 128, 130, 131,  
132, 133, 134, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148,  
149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165,  
25 165:2, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 195, 281, 282, 283,  
283:1, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 316, 317, 318,  
319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334,  
335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 349, 351 und  
359;

30 - C.I. Disperse Green 1, 2, 5, 6 und 9;

C.I. Disperse Brown 1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 18, 19, 20 und 21;

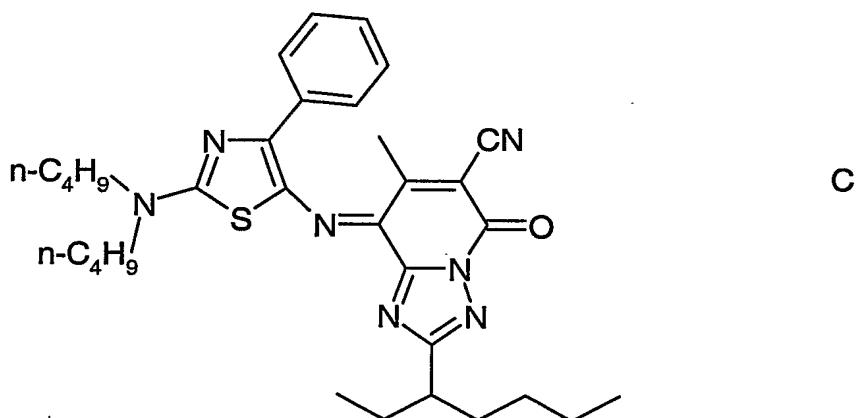
35 - C.I. Disperse Black 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 22, 24, 25, 26,  
27, 28, 29, 29:1, 30, 31, 32, 33, 34 und 36.

Darüber hinaus eignen sich substituierte Benzodifuranonfarbstoffe, deren Grundkörper der Formel B entspricht.



- 5    Benzodifuranonfarbstoffe der Formel B können an einem oder beiden Phenylringen substituiert sein. Als Substituenten  $X^1$  und  $X^2$  kommen Halogen, Alkyl, das gegebenenfalls durch nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, Alkoxy, dessen Alkylrest durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und darüber hinaus substituiert sein kann, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Amino, Cyano, Nitro und Alkoxy carbonyl in Betracht.
- 10

Ferner ist der Farbstoff der Formel C geeignet:



15

Weitere Beispiele für geeignete Dispersfarbstoffe sind in WO 97/46623, WO 98/24850 und WO 99/29783 aufgeführt.

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten können Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen Dispersfarbstoffen enthalten. Bevorzugt enthalten jedoch erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten keine Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen Dispersfarbstoffen, sondern jeweils nur einen Dispersfarbstoff.

5

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten einen oder mehrere Dispersfarbstoffe, der oder die vorzugsweise in partikulärer Form vorliegen, d.h. in Form von Partikeln. Die Partikel können reguläre oder irreguläre Form aufweisen, beispielsweise können die Partikel in sphärischer oder annährend sphärischer Form oder 10 in Nadelform vorliegen.

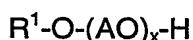
In erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten enthaltene Farbmittel in partikulärer Form sollten möglichst feinteilig sein. Bevorzugt haben 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 99 Gew.-% der Farbmittelpartikel einen mittleren Teilchendurchmesser von 1 µm 15 (Zahlenmittel), vorzugsweise von 0,5 µm und insbesondere einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,3 µm.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält eine erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeit im Bereich von 10 bis 100 g/l, bevorzugt 12 bis 20 70 g/l Farbmittel in vorzugsweise partikulärer Form.

Erfindungsgemäße wässrige Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten weiterhin  
(b) mindestens zwei Netzmittel.

25 Bevorzugt werden mindestens zwei Netzmittel gewählt aus alkoxylierten Alkoholen, gegebenenfalls alkoxylierten Silikonen, Acetylenderivaten, Alkylpolyglucosiden, Zuckeresteralkoxylaten, Fluortensiden, anionischen Tensiden und kationischen Tensiden.

Unter alkoxylierten Alkoholen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein- oder 30 mehrfach, bevorzugt bis zu 30-fach alkoxylierte Alkohole der allgemeinen Formel I

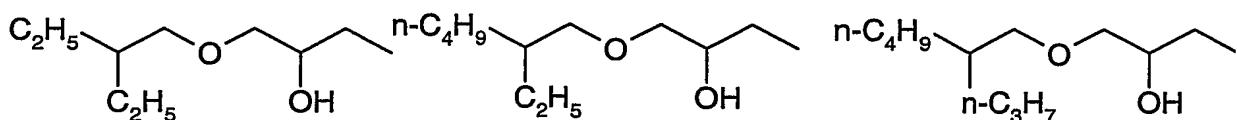


I

verstanden, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

35

R<sup>1</sup> gewählt aus C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, unsubstituiert oder mit einer oder zwei Hydroxylgruppen substituiert, wobei eine oder auch zwei nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, beispielsweise n-Pentyl, iso-Pentyl, iso-Amyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, 40 n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl und die Reste I a bis I c



I a

I b

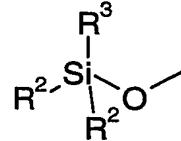
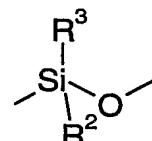
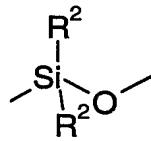
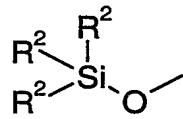
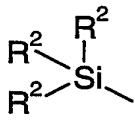
I b'

AO steht für gleiche oder verschiedene Alkylenoxideinheiten, beispielsweise Propylenoxideinheiten, Butylenoxideinheiten und insbesondere Ethylenoxideinheiten.

5

x ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 100, bevorzugt bis 50, besonders bevorzugt 2 bis 30.

Alkoxylierte Silikone können beispielsweise gewählt werden aus Verbindungen, die Strukturelemente der Formeln II a bis II e



II a

II b

II c

II d

II e

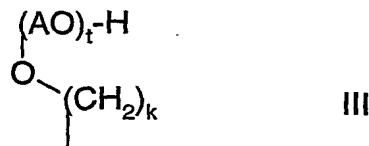
enthalten und vorzugsweise aus Strukturelementen der Formeln II a bis II e aufgebaut sind.

Dabei sind die Variablen wie folgt definiert:

R<sup>2</sup> gleich oder verschieden und unabhängig voneinander gewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, unverzweigt oder verzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, ganz besonders bevorzugt Methyl;

und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, wie Phenyl, α-Naphthyl, β-Naphthyl, insbesondere Phenyl.

R<sup>3</sup> ist ein Rest der allgemeinen Formel III



5

wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

AO ist wie oben stehend definiert,

10 t ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 100, vorzugsweise 1 oder im Bereich von 3 bis 50, ganz besonders bevorzugt 5 bis 30,

k ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 10, bevorzugt im Bereich von 3 bis 5.

15 Vorstehend genannte alkoxylierte Silikone fallen bei der Synthese üblicherweise als Gemische an. Unter einem alkoxylierten Silikon wird daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung stets dasjenige gegebenenfalls alkoxylierte Silikon verstanden, welches dem Mittelwert entspricht (Zahlenmittel), was Einheiten der allgemeinen Formeln II a bis II e und t betrifft.

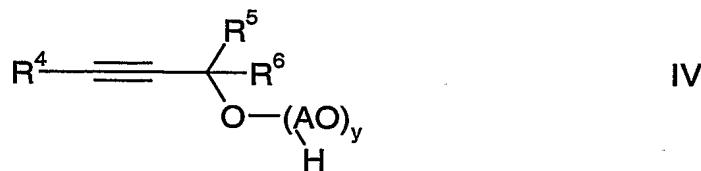
20

Vorzugsweise enthält mindestens eine als Netzmittel in erfindungsgemäß Aufzeichnungsflüssigkeiten enthaltenes gegebenenfalls alkoxyliertes Silikon mindestens eine Struktureinheit der allgemeinen Formel II d oder II e. Besonders bevorzugt enthält mindestens eine als Netzmittel in erfindungsgemäß Aufzeichnungsflüssigkeiten enthaltenes gegebenenfalls alkoxyliertes Silikon genau eine Struktureinheit der allgemeinen Formel II d oder II e.

30 Vorstehend genannte enthaltenes gegebenenfalls alkoxylierte Silikone lassen sich beispielsweise erhalten durch Hydrolyse von Silangemischen, beispielsweise Silanen der Formeln (R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub>, (R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>SiX, (R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>SiX und R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>SiX<sub>2</sub>, in denen X gewählt wird aus Wasserstoff und Halogen, insbesondere Chlor, und gegebenenfalls nachfolgende Alkoxylierung.

35 Acetylenderivate können vorzugsweise gewählt werden aus gegebenenfalls alkoxylierten Acetylenalkoholen und gegebenenfalls alkoxylierten Acetylendiolen.

Unter alkoxylierten Acetylenalkoholen werden vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel IV



5

verstanden, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

R<sup>4</sup> gewählt C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, unverzweigt oder verzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

15 und Wasserstoff;

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> gleich oder verschieden und gewählt aus  
C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, unverzweigt oder verzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, besonders bevorzugt  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

25 und Wasserstoff;

y eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 50, bevorzugt bis 30, besonders bevorzugt bis 10.

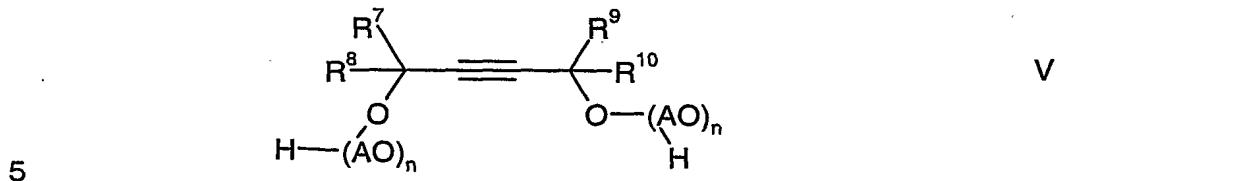
30 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist mindestens ein Rest R<sup>5</sup> oder R<sup>6</sup> ungleich Wasserstoff.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist mindestens ein Rest R<sup>5</sup> oder R<sup>6</sup> gleich Methyl.

35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R<sup>5</sup> gleich Methyl und R<sup>6</sup> ist C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl.

AO ist wie oben stehend definiert.

Unter gegebenenfalls alkoxylierten Acetylendiolen werden vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel V verstanden



in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

$R^7, R^8, R^9, R^{10}$  sind jeweils gleich oder verschieden und gewählt aus

10         $C_1-C_{10}$ -Alkyl, unverzweigt oder verzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl,  $n$ -Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, besonders bevorzugt  
 15         $C_1-C_5$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl und iso-Pentyl,

und Wasserstoff;

20        n ist gleich oder verschieden und gewählt aus ganzen Zahlen im Bereich von 0 bis 50, bevorzugt bis 30 und besonders bevorzugt bis 10;

AO ist wie oben stehend definiert.

25        In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind  $R^9$  und  $R^7$  ungleich Wasserstoff.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind  $R^9$  oder  $R^7$  gleich Methyl.

30        In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind  $R^7$  und  $R^9$  gleich Methyl und  $R^8$  und  $R^{10}$  sind  $C_1-C_{10}$ -Alkyl, insbesondere Isobutyl.

35        Unter Alkylpolyglucosiden ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise an  $C_1$ -Position mit  $C_1-C_{20}$ -Alkanol, bevorzugt mit  $C_{12}-C_{20}$ -Alkanol veretherte Glucose zu verstehen. Aufgrund des Herstellungsprozesses sind Alkylpolyglucoside in der Regel mit  $C_1-C_6$ -verknüpften Di- und Polyglucosiden verunreinigt, die gegebenenfalls mit  $C_1-C_{20}$ -Alkanol verethert sind. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind 1,3 Äquivalente Zucker mit einem Äquivalent  $C_1-C_{20}$ -Alkanol verknüpft.

Unter Zuckeresteralkoxylaten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise ein- oder mehrfach mit Fettsäuren veresterte und mit 5 bis 80 Äquivalenten Alkylenoxid, insbesondere mit Ethylenoxid alkoxylierte Zuckeralkohole zu verstehen. Bevorzugte Zuckeresteralkoxylate sind gewählt aus alkoxylierten Sorbitanfettsäuren, vorzugsweise ein- oder mehrfach mit Fettsäuren verestertes und mit 5 bis 80 Äquivalenten Alkylenoxid, insbesondere Ethylenoxid alkoxyliertes Sorbit.

Unter Fluortensiden sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Perfluor-C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>-Carbonsäuren in Form ihrer Alkalimetallsalze und vorzugsweise ihrer Natriumsalze zu verstehen.

Unter anionischen Tensiden sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Fettsäuresalze, insbesondere Alkalimetallsalze von Fettsäuren wie beispielsweise Stearinsäure und Palmitinsäure zu verstehen.

Unter kationischen Tensiden sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyltrimethylammoniumsalze, insbesondere Chloride oder Bromide zu verstehen.

Oben aufgeführte alkoxylierte Alkohole, alkoxylierte Acetylenalkohole, Acetylenglykole und Zuckeresteralkoxylate fallen aufgrund der Synthese üblicherweise in Form von Gemischen an, wobei sich die Komponenten der anfallenden Gemische üblicherweise durch ihren Alkoxylierungsgrad unterscheiden. Die Variablen x, y, n stehen daher für den mittleren Alkoxylierungsgrad (Zahlenmittel), der sich durch dem Fachmann bekannte Methoden wie beispielsweise Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmen lässt. Ein durch eine übliche Synthese anfallendes Gemisch wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht als zwei verschiedene Netzmittel definiert.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäß Farbmittelbereitungen bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäß Aufzeichnungsflüssigkeit, an Netzmitteln (b), bevorzugt bis zu 2 Gew.-% und besonders bevorzugt bis zu 1,5 Gew.-%.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäß Aufzeichnungsflüssigkeiten bis zu 5 verschiedene Netzmittel (b1), (b2), (b3), (b4) und (b5), bevorzugt bis zu 3 verschiedene Netzmittel (b1), (b2) und (b3), besonders bevorzugt zwei Netzmittel (b1) und (b2).

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäß Aufzeichnungsflüssigkeiten zwei verschiedene Netzmittel (b1) und (b2) in Gewichtsverhältnissen im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1, bevorzugt 1 : 5 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 1 : 3.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten zwei verschiedene Netzmittel (b1) und (b2), von denen eines (b1) gewählt wird aus alkoxylierten Silikonen und eines (b2) aus gegebenenfalls alkoxylierten Acetylendiolen.

5 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten zwei verschiedene Netzmittel (b1) und (b2), von denen eines (b1) gewählt wird aus nicht-alkoxylierten Acetylendiolen und 10 eines (b2) aus alkoxylierten Acetylendiolen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten

15 (c) mindestens ein Dispergiermittel.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten

20 (a) gegebenenfalls mindestens ein Dispergiermittel,  
(b) Wasser und  
(c) gegebenenfalls weitere Hilfsmittel

Ganz besonders bevorzugte Beispiele für Dispergiermittel (c) sind beispielsweise alkoxylierte und partiell sulfatierte Alkylphenole, wie beispielsweise die in US 4,218,218 beschriebenen Substanzen, oder Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäure und Formaldehyd oder Gemische von Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, wie sie beispielsweise in US 5,186,846 beschrieben sind.

30 Weitere besonders geeignete Dispergiermittel sind ausgewählt aus mehrfach ethoxylierten und/oder propoxylierten Diaminen.

Weitere geeignete Dispergiermittel sind Maleinsäure-Acrylsäurecopolymerne, insbesondere solche mit Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 2000 bis 10.000 g/mol, die in 35 Form von statistischen Copolymeren oder Blockcopolymeren geeignet sind. Weitere geeignete Dispergiermittel sind N-Vinylpyrrolidon-Homopolymere und (Meth)acrylat-N-Vinylpyrrolidin-Copolymerne, insbesondere solche N-Vinylpyrrolidon-Homopolymere und Acrylat-N-Vinylpyrrolidin-Copolymerne mit Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 2000 bis 10.000 g/mol, in Form von statistischen Copolymeren oder Blockcopolymeren.

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten können beispielsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% Dispergiermittel enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht an erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeit.

5 Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten können organische Lösungsmittel enthalten.

Niedermolekulares Polytetrahydrofuran ist ein geeignetes Lösungsmittel, es kann allein oder vorzugsweise im Gemisch mit einem oder mehreren schwer verdampfbaren, in

10 Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

Bevorzugt verwendetes niedermolekulares Polytetrahydrofuran hat üblicherweise ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 150 bis 500 g/mol, bevorzugt von 200 bis 300 g/mol

15 und besonders bevorzugt von etwa 250 g/mol (entsprechend einer Molekulargewichtsverteilung).

Bevorzugt verwendetes niedermolekulares Polytetrahydrofuran kann auf bekannte Weise über kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden. Dabei

20 entstehen lineare Polytetramethylenglykole.

Wenn bevorzugt verwendetes niedermolekulares Polytetrahydrofuran im Gemisch mit weiteren organischen Lösungsmitteln als Zuschlagstoff verwendet wird, setzt man hierfür im Allgemeinen schwer verdampfbare (d.h. in der Regel bei Normaldruck einen

25 Siedepunkt > 100°C aufweisende) und damit eine wasserrückhaltende Wirkung besitzende organische Lösungsmittel ein, die in Wasser löslich oder mit Wasser mischbar sind.

Als Lösungsmittel eignen sich außerdem mehrwertige Alkohole, bevorzugt unverzweigte und verzweigte mehrwertige Alkohole mit 2 bis 8, insbesondere 3 bis 6, Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,2-Pentandiol, 1,2-Hexandiol,

Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Pentite wie Arabit, Adonit und Xylit und Hexite wie Sorbit, Mannit und Dulcitet, ganz besonders bevorzugt Kombinationen aus Glycerin und 1,2-Pentandiol oder 1,2-Hexandiol.

35

Weitere geeignete Lösungsmittel sind Polyethylen- und Polypropylenglykole, worunter auch die niederen Polymere (Di-, Tri- und Tetramere) verstanden werden sollen, und deren Mono- (vor allem C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-)alkylether. Bevorzugt sind Polyethylen- und Polypropylenglykole mit mittleren Molekulargewichten von 100 bis

40 1500 g/mol, insbesondere von 200 bis 800 g/mol, vor allem von 300 bis 500 g/mol. Als Beispiele seien Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Diethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Triethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether,

Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykol und Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether genannt.

Weiterhin als Lösungsmittel geeignet sind Pyrrolidon und N-Alkylpyrrolidone, deren

5 Alkylkette vorzugsweise 1 bis 4, vor allem 1 bis 2, Kohlenstoffatome enthält. Beispiele für geeignete Alkylpyrrolidone sind N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

Beispiele für besonders bevorzugte Lösungsmittel sind 1,2- und 1,3-Propylenglykol,

10 Glycerin, Sorbit, Diethylenglykol, Polyethylenglykol ( $M_w$ , 300 bis 500 g/mol), Diethylenglykolmonobutylether, Triethylenglykolmonobutylether, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

Bevorzugt verwendetes niedermolekulares Polytetrahydrofuran kann auch mit einem

15 oder mehreren (z.B. zwei, drei oder vier) der oben aufgeführten Lösungsmitteln gemischt werden.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten 0 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders be-

20 vorzugt 10 bis 25 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, ein oder mehrere organische Lösungsmittel enthalten, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeit.

Organische Lösemittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind bei Zimmertemperatur

25 flüssig.

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten in einer speziellen Variante der vorliegenden Erfindung keine organischen Lösemittel, die einen Siedepunkt unter

247°C aufweisen, gemessen bei Normaldruck. Unter „keine Lösemittel“ ist im Sinne der

30 vorliegenden Erfindung zu verstehen, dass der Anteil an eventuell als Verunreinigung enthaltenen organischen Lösemitteln mit einem Siedepunkt von unter 247°C geringer ist als insgesamt 0,1 Gew.-%, bevorzugt geringer als 0,05 Gew.-% und besonders be-

vorzugt geringer als 0,01 Gew.-%. Beispiele für organische Lösemittel mit einem Siedepunkt unter 247°C sind beispielsweise Ethylen glykol, Diethylen glykol, N-Methyl-

35 pyrrolidon, Propylenglykol, Propylene carbonat, Diethylen-monomethylether, Diethylen-monoethylether, Diethylen-mono-n-butylether, Di-n-Butylether, 1,2-Dimethoxyethan, Isopropanol und Ethanol.

Das oder die organischen Lösemittel, insbesondere auch die genannten besonders

40 bevorzugten Lösungsmittelkombinationen, kann man vorteilhaft durch Harnstoff (bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeit bzw. der erfindungsgemäßen Tinte für das Ink-Jet-Verfahren) ergän-

zen, der die wasserrückhaltende Wirkung des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches noch verstärkt.

Erfnungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten können weitere Hilfsmittel (e) enthalten,  
5 wie sie insbesondere für wässrige Ink-Jet-Tinten und in der Druck- und Lackindustrie  
üblich sind. Genannt seien beispielsweise Erythrit, Pentite wie Arabit, Adonit und Xylit  
und Hexite wie Sorbit, Mannit und Dulcit. Genannt seien weiterhin Polyethylenglykole  
mit einem  $M_w$  von mehr als 2000 g/mol bis etwa 10.000 g/mol, bevorzugt bis 800 g/mol.  
Genannt seien weiterhin Konservierungsmittel wie beispielsweise 1,2-Benzisothiazolin-  
10 3-on und dessen Alkalimetallsalze, Mittel zur Regulierung der Viskosität, Verlaufshilfs-  
mittel, Benetzer (z.B. benetzend wirkende Tenside auf der Basis von ethoxylierten oder  
propoxylierten Fett- oder Oxoalkoholen, Propylenoxid/Ethylenoxid-Blockcopolymeren,  
Alkylphenolethersulfaten, Alkylpolyglycosiden, Alkylphosphonaten, Alkylphenylphos-  
phonaten, Alkylphosphaten, Alkylphenylphosphaten, Antiabsetzmittel, Glanzverbesserer,  
15 Gleitmittel, Haftverbesserer, Hautverhinderungsmittel, Mattierungsmittel, Emulgato-  
ren, Stabilisatoren, Hydrophobiermittel, Lichtschutzadditive, Griffverbesserer, Antista-  
tikmittel, Basen wie beispielsweise  $K_2CO_3$  oder Säuren, spezielle Carbonsäuren wie  
beispielsweise Milchsäure oder Zitronensäure zur Regulierung des pH-Wertes. Wenn  
vorstehend genannte Mittel Bestandteil erfungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkei-  
20 ten, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel 2 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, be-  
zogen auf das Gewicht der erfungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben erfungsgemäße Auf-  
zeichnungsflüssigkeiten eine dynamische Viskosität von 1 bis 30 mPa·s, bevorzugt 1  
25 bis 20 mPa·s, besonders bevorzugt 2 bis 15 mPa·s, jeweils bestimmt bei 20°C.

Die Oberflächenspannung erfungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten beträgt bei  
20°C in der Regel 20 bis 70 mN/m, insbesondere 20 bis 40 mN/m, besonders bevor-  
zugt 25 bis 35 mN/m.

30 Der pH-Wert erfungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten liegt im allgemeinen im  
Bereich von 5 bis 10, vorzugsweise im Bereich von 7 bis 9.

Erfungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten (d) Wasser, vorzugsweise  
35 entionisiertes (entsalztes oder vollentsalztes) Wasser. Sie werden im Rahmen der vor-  
liegenden Erfindung daher als wässrige Aufzeichnungsflüssigkeiten bezeichnet. Der  
bevorzugte Gehalt an Wasser beträgt mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens  
45 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 65 Gew.-%.

40 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfungsgemäße  
Aufzeichnungsflüssigkeiten weniger als 500 ppm an freien Schwermetallionen, bevor-  
zugt weniger als 400 ppm, bezogen jeweils auf die Masse der erfungsgemäßen

Aufzeichnungsflüssigkeit. Beispielhaft für Schwermetallionen sind zu nennen: Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>. Insbesondere enthalten erfindungsgemäß Aufzeichnungsflüssigkeiten bzw. erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren bis zu 300 ppm Eisen.

5

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten mit weniger als 500 ppm an Schwermetallionen lassen sich beispielsweise dadurch herstellen, dass man aufgereinigte Pigmente einsetzt oder indem man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten Schritte wie Ausfällen, Aussalzen, Ionenaustauschverfahren, Filtrieren, elektrolytische Verfahren oder andere dem Fachmann an sich bekannte Verfahren zur Deionisierung anwendet. Auch ist es möglich, entsprechend gereinigtes organisches Lösungsmittel und vollentsalztes Wasser einzusetzen.

10 15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten weniger als 0,05 Gew.-% Chlorid, bestimmt als Natriumchlorid.

20 Bei Verwendung von erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten als Tinten für das Ink-Jet-Verfahren beobachtet man, dass sie im Kurzzeitbereich (0,1 Sekunden oder weniger) eine sehr geringe Oberflächenspannungsdifferenz aufweisen. Darunter ist zu verstehen, dass man bei der Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung nach DIN 53914 Werte nahe der statischen Oberflächenspannung erhält, d. der Unterschied zwischen statischer und dynamischer Oberflächenspannung liegt nach 0,1 Sekunden oder eher in der Regel im Bereich von 0,01 bis 0,45 mN/m, bevorzugt 25 0,1 bis 0,4 mN/m.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Herstellverfahren genannt. Das erfindungsgemäße Herstellverfahren umfasst üblicherweise einen oder mehrere Schritte, in denen man Komponenten von erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten mischt. Solche Schritte nimmt man in den üblichen Mischapparaturen vor, beispielsweise in Dissolvern, Kesseln, Mühlen, Rollbänken, Kugelmühlen oder Rührwerkskugelmühlen.

35 30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das erfindungsgemäße Herstellverfahren dadurch gekennzeichnet, dass man

mindestens einen Dispersfarbstoff,

40 mindestens zwei Netzmittel,

gegebenenfalls mindestens ein Dispergiermittel,

Wasser und

gegebenenfalls weitere Hilfsmittel

5

in einem oder mehreren Schritten miteinander vermischt.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens mischt man mindestens einen Dispersfarbstoff (a), beispielsweise in Form eines wasserhaltigen Presskuchens, zusammen mit mindestens einem Netzmittel (b) und Wasser (d) in einer geeigneten Apparatur vor, beispielsweise in einem Dissolver. Die resultierende Mischung dispergiert man anschließend, beispielsweise in einer Mühle oder in einer Schüttelapparatur, um die gewünschte Partikelgröße des oder der Dispersfarbstoffe (in der Regel mittlerer Durchmesser bis  $1 \mu\text{m}$ , bevorzugt bis  $0,5 \mu\text{m}$  und besonders bevorzugt bis 15  $0,3 \mu\text{m}$ , jeweils Zahlenmittel) zu erreichen. Anschließend gibt man mindestens ein weiteres Netzmittel und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel (e) und gegebenenfalls weiteres Wasser (d) zu.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens mischt man mindestens einen Dispersfarbstoff (a), beispielsweise in Form eines wasserhaltigen Presskuchens, zusammen mit mindestens einem Dispergiermittel (c) und Wasser (d) in einer geeigneten Apparatur vor, beispielsweise in einem Dissolver. Die resultierende Mischung dispergiert man anschließend, beispielsweise in einer Mühle oder in einer Schüttelapparatur, um die gewünschte Partikelgröße des oder der Dispersfarbstoffe (in der Regel mittlerer Durchmesser bis  $1 \mu\text{m}$ , bevorzugt bis  $0,5 \mu\text{m}$  und besonders bevorzugt bis  $0,3 \mu\text{m}$ , jeweils Zahlenmittel) zu erreichen. Anschließend gibt man mindestens zwei Netzmittel, gegebenenfalls weitere Hilfsmittel (e) und gegebenenfalls weiteres Wasser (d) zu.

30 Abschließend kann man jeweils mit einer Filtrievorrichtung mit Feinabtrennung im Bereich von 1 bis  $0,5 \mu\text{m}$  filtrieren. So kann man erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten und insbesondere erfindungsgemäße Ink-Jet-Tinten erhalten.

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten kann man direkt als oder zur Herstellung von Tinten, beispielsweise für das Ink-Jet-Verfahren verwenden. Insbesondere kann man erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten direkt als oder zur Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren verwenden. Andere geeignete Tinten sind beispielsweise Tinten für Federhalter. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten als 40 Tinten für das Ink-Jet-Verfahren. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von Substraten unter Verwendung von erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten.

Wünscht man erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten zur Herstellung von Tinten zu verwenden, so arbeitet man in der Regel so weiter, dass man erfindungsgemäß Aufzeichnungsflüssigkeiten verdünnt, beispielsweise mit Wasser, welches ein oder 5 mehrere weitere der oben genannten Hilfsstoffe (e) enthalten kann. Beim Verdünnen kann man mischen, beispielsweise rühren.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von Substraten, die beispielsweise flächig oder dreidimensional sein können, nach dem 10 Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten oder erfindungsgemäßer Tinten. Dazu druckt man erfindungsgemäß Aufzeichnungsflüssigkeiten bzw. Tinten für das Ink-Jet-Verfahren auf das Substrat auf und kann den erhaltenen Druck anschließend fixieren.

15 Beim Ink-Jet-Verfahren werden Tinten in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprührt. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepresst und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, 20 wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23 bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrieben.

25 Geeignet sind die erfindungsgemäßen Tinten auch für das Bubble-Jet-Verfahren und für das Verfahren mittels eines piezoelektrischen Kristalls.

Als Substratmaterialien sind geeignet:

30

- cellulosehaltige Materialien wie Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die auch lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- metallische Materialien wie Folien, Bleche oder Werkstücke aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Zink oder Legierungen dieser Metalle, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- silikatische Materialien wie Glas, Porzellan und Keramik, die ebenfalls beschichtet sein können,

35

- polymere Materialien jeder Art wie Polystyrol, Polyamide, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Melaminharze, Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polyurethane, Polycar-

40

bonate, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone und entsprechende Copolymeren und Blockcopolymere, biologisch abbaubare Polymere und natürliche Polymere wie Gelatine,

5 - Leder, sowohl Naturleder als auch Kunstleder, als Glatt-, Nappa- oder Velourleder,

- Lebensmittel und Kosmetika,

10 und insbesondere

- textile Substrate und Flächengebilde wie Gewebe, Maschenware, Webware, Non-wovens und konfektionierte Ware aus beispielsweise Polyester, modifiziertem Polyester, Mischgewebe aus mehr als zwei Materialien wie Polyester-mischgewebe und Baumwollmischgewebe, cellulosehaltige Materialien wie Baumwolle, Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Polyurethan, Poly-THF, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyester-mikrofasern und Glasfaser-gewebe.

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Bedrucken von Substraten um ein Transferverfahren. Wünscht man nach dem Transferverfahren vorzugehen, so druckt man zunächst mit einer oder mehreren erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten oder Kombinationen aus mindestens einer erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeit und einer 25 oder mehreren konventionellen Dispersfarbstoff-haltigen Aufzeichnungsflüssigkeiten ein Muster auf Transferpapier und überträgt anschließend auf ein vorzugsweise Polyester-haltiges Substrat. Das Übertragen auf vorzugsweise Polyester-haltiges Substrat erfolgt dabei bei Übertragungstemperaturen von in der Regel 200 bis 250°C.

30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Bedrucken von Substraten um ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Substraten.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Bedrucken von Substraten um ein Verfahren zum Bedrucken von Polyester-haltigen Substraten, bevorzugt um aus Polyester bestehende textile Substrate.

40 Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten und erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren zeigen insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften, vor allem gutes Anschreibverhalten und gutes Dauerschreibverhalten (Kogation) sowie guten Stand, und ergeben Druckbilder hoher Qualität, d.h. hoher Brillanz und Farbtiefe sowie

hoher Reib-, Licht-, Wasser- und Nassreibecheintheit, Waschechtheit und chemische Reinigungsbeständigkeit. Besonders geeignet sind sie zum Drucken auf gestrichenes und ungestrichenes Papier sowie textile Substrate.

- 5 Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Substrate, insbesondere textile Substrate, die nach einem der oben genannten erfindungsgemäßen Verfahren bedruckt wurden und sich durch besonders scharf gedruckte Bilder oder Zeichnungen sowie ausgezeichneten Griff auszeichnen.
- 10 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man mindestens zwei, bevorzugt mindestens vier verschiedene erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten zu Sets kombinieren, beispielsweise in der Farbkombination gelb-magenta-cyan-schwarz.
- 15 Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Unter Wasser (d) wird im Folgenden stets mit Hilfe von Ionentauschern deionisiertes (vollentsalztes) Wasser verstanden, wenn nicht anders angegeben.

20 1. Herstellung von Farbmittelzubereitungen

Man setzte jeweils eine Schüttelapparatur des Typs Skandex, 100 ml Volumen, mit 60 g Glaskugeln, mittlerer Durchmesser 0,55 mm) zur Herstellung von Farbmittelzubereitungen (Anreibungen) ein.

25

1.1. Herstellung einer roten Farbmittelzubereitung

In die Schüttelapparatur wurden eingewogen:

30 15 g D.R. 60 (Dispersfarbstoff)  
7,5 g Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von 600 g/mol  
15 g Dispergiermittel (c.1) (Dispergiermittel aus US 5,186,848, Beispiel 3)  
0,5 g Triethanolamin  
62 g Wasser

35

Man schüttelte 4 Stunden. Man erhielt die rote Farbmittelzubereitung F.1. Die Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers mit Hilfe eines Coulter Counters (Coulter LS230) ergab einen Durchmesser von 210 nm (Zahlenmittel). Die Dispersfarbstoffpartikel waren nicht mit Polymer bedeckt.

40

1.2. Herstellung einer blauen Farbmittelzubereitung

Man ging vor wie unter 1.1 beschrieben, jedoch ersetzte man D.R. 60 durch D.B. 72. Man erhielt die blaue Farbmittelzubereitung F.2. Die Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers mit Hilfe eines Coulter Counters (Coulter LS230) ergab einen Durchmesser von 265 nm (Zahlenmittel). Die Dispersfarbstoffpartikel waren nicht mit Polymer bedeckt.

5 2. Herstellung von erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten und von Vergleichs-Flüssigkeiten

10 10 Allgemeine Vorgehensweise:

Die Ingredienzien wurden gemäß Tabelle 1 wurden jeweils in der Reihenfolge gemäß Tabelle zusammengegeben und durch Rühren gut durchmischt. Nach Zugabe der jeweiligen Farbmittelzubereitung wurde noch 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde 15 durch einen Filter (1 $\mu$ m Porenwerte) filtriert. Man erhielt die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten (Tinten) gemäß Tabelle 1.

Tabelle 1: Herstellung von erfindungsgemäßen Tinten T.1 bis T.6 und der Vergleichs-Tinten V-T.7 bis V-T.9

Nr.	(e)	(b1)	(b2)	(d) [g]	Farbmittel zu bereitung
T.1	7 g Glycerin, 5 g PE40, 4 g 1,2-Pentandiol, 0,48 g BIT	B1 (0,15 g)	B2 (0,4 g)	58,15	24,82 g F.1
T.2	6 g Glycerin, 6 g PE40, 4,5 g 1,2-Pentandiol, 0,48 g BIT	B1 (0,15 g)	B2 (0,15 g)	52,37	30,4 g F.2
T.3	6 g Glycerin, 3 g PE40, 3 g 1,2-Pentandiol, 0,48 g BIT	B2 (0,1 g)	B3 (0,15 g)	56,87	30,4 g F.2
T.4	6 g Glycerin, 3 g PE40, 4 g 1,2-Pentandiol, 0,48 g BIT	B1 (0,1 g)	B3 (0,15 g)	61,45	24,82 g F.1
T.5	8 g Glycerin, 5 g PE40, 4 g 1,2-Pentandiol, 0,48 g BIT	B1 (0,2 g)	B3 (0,25 g)	59,25	24,82 g F.1
T.6	10 g Glycerin, 4 g PE40, 2,5 g 1,2-Pentandiol, 0,48 g BIT	B2 (0,25 g)	B3 (0,15 g)	52,22	30,4 g F.2
V-T.7	6 g Glycerin, 3 g PE40, 4 g 1,2-Pentandiol, 0,48 g BIT	-	B3 (0,15 g)	61,8	30,4 g F.1
V-T.7a	6 g Glycerin, 3 g PE40, 4 g 1,2-Pentandiol, 0,48 g BIT	-	B3 (0,25 g)	61,7	30,4 g F.1
V-T.9	6 g Glycerin, 3 g PE40, 3 g 1,2-Pentandiol, 0,48 g BIT	B2 (0,3 g)	-	56,82	30,4 g F.2

Verwendete Abkürzungen: PE40: Polyethylenglykol mit einem  $M_w$  von 400 g/mol, BIT: 20 Gew.-% Lösung von 1,2-Benzisothiazolin-3-on in Propylenglykol

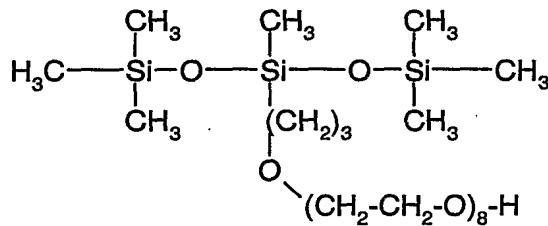


B1

5



B2



B3

3. Druckversuche mit erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten und mit Vergleichs-Flüssigkeiten

10 Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten wurden in je eine Kartusche pro Aufzeichnungsflüssigkeit abgefüllt. Auch die Vergleichs-Flüssigkeiten wurden in je eine Kartuschen abgefüllt.

15 Es wurden Druckversuche mit einem Tintenstrahldrucker der Fa. Mimaki, Typ TX2, auf wasserfesten Ink-Jet-Papier durchgeführt. Mit jeder Tinte wurde eine Vollfläche von 720 x 720 dpi, Auflösung 8 pass., bedruckt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

#### 4. Lagerversuch

20 Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten wurden jeweils 5 Tage bei 60°C gelagert. Danach wurden die Farbmittelpartikel visuell mit Hilfe eines Mikroskops vom Typ Leica DMLM untersucht.

25 Bei den erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten wurde kein Partikelwachstum der Dispersfarbstoffpartikel beobachtet. Bei Vergleichs-Aufzeichnungsflüssigkeit V-T.7 wurde ein zwar geringes, aber signifikantes Teilchenwachstum der Dispersfarbstoffpartikel gemessen, bei V-T.7a und V-T.9 wurde ein starkes Teilchenwachstum der Dispersfarbstoffpartikel festgestellt.

Außerdem wurde jeweils die dynamische Oberflächen Spannung nach DIN 53914 mit Hilfe eines Oberflächen Spannungsmessgeräts Lauda TE 1C vor und nach der Lagerung erfindungsgemäßer Aufzeichnungslüssigkeiten bestimmt. Die Resultate sind in  
 5 Tabelle 2, letzte Spalte zusammengefasst.

Tabelle 2: Ergebnisse der Druckversuche und der Lagerversuche

Druckversuch Nr.	Aufzeichnungs- flüssigkeit Nr.	Ergebnis Düsen		Bemerkungen zu Druckversuch	$\Delta$ Oberflächen- spannung [mN/m]
		Ausfall	Streuen		
3.1	T.1	2	3	Wenig Schaum	0,1
3.2	T.2	2	3	Kein Schaum	0,2
3.3	T.3	2	3	Kein Schaum	0,15
3.4	T.4	2	3	Kein Schaum	0,3
3.5	T.5	2	3	Kein Schaum	0,1
3.6	T.6	2	3	Wenig Schaum	0,4
3.7	V-T.7	2	3	Viel Schaum	2
3.8	V-T.7a	-	-	Tinte kleckst	n.b.
3.9	V-T.9	5	13	Viel Schaum	0,5

10 n.b.: nicht bestimmt.

## Patentansprüche

1. Wässrige Aufzeichnungsflüssigkeiten, enthaltend

5 (a) mindestens einen Dispersfarbstoff,  
(b) mindestens zwei Netzmittel.

10 2. Aufzeichnungsflüssigkeiten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  
mindestens zwei Netzmittel gewählt werden aus alkoxylierten Alkoholen, gege-  
benenfalls alkoxylierten Silikonen, Acetylenderivaten, Alkylpolyglucosiden, Zu-  
ckeresteralkoxylaten, Fluortensiden, anionischen Tensiden und kationischen  
Tensiden.

15 3. Aufzeichnungsflüssigkeiten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
dass sie

(c) mindestens ein Dispergiermittel  
enthalten.

20 4. Aufzeichnungsflüssigkeiten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, da-  
durch gekennzeichnet, dass sie zwei Netzmittel (b1) und (b2) enthalten, deren  
Gewichtsverhältnis im Bereich von 1 : 20 bis 20 : 1 liegt.

25 5. Aufzeichnungsflüssigkeiten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, da-  
durch gekennzeichnet, dass sie bis zu 2 Gew.-% an (b) enthalten, bezogen auf  
das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit.

30 6. Verfahren zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten nach Anspruch 1 bis  
5, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) mindestens einen Dispersfarbstoff,  
(b) mindestens zwei Netzmittel,  
(c) gegebenenfalls mindestens ein Dispergiermittel,  
(d) Wasser und  
35 (e) gegebenenfalls weitere Hilfsmittel

in einem oder mehreren Schritten miteinander vermischt.

40 7. Verwendung von Aufzeichnungsflüssigkeiten nach Anspruch 1 bis 5 oder von  
Aufzeichnungsflüssigkeiten, hergestellt nach Anspruch 6, als Tinten für das Ink-  
Jet-Verfahren.

8. Verfahren zum Bedrucken von Substraten nach dem Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung von Aufzeichnungsflüssigkeiten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 oder von Aufzeichnungsflüssigkeiten, hergestellt nach Anspruch  
5 6.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Transferverfahren handelt.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um textile Substrate handelt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Substraten um Polyester-haltige Substrate handelt.  
15
12. Bedruckte Substrate, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11.